

7/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010407790

WPI Acc No: 1995-309134/199540

XRAM Acc No: C95-142578

Graft copolymer having improved impact resistance and mouldability - comprising polyorganosiloxane and alkyl poly(meth)acrylate component and

polyvinyl monomer which are graft polymerised

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7206951	A	19950808	JP 94987	A	19940110	199540 B
JP 2926378	B2	19990728	JP 94987	A	19940110	199935

Priority Applications (No Type Date): JP 94987 A 19940110

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 7206951	A	E	7	C08F-283/12	
------------	---	---	---	-------------	--

JP 2926378	B2		6	C08F-285/00	Previous Publ. patent JP 7206951
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 7206951 A

A complex rubber-based graft copolymer (A) wherein a complex rubber

(swelling degree in toluene = 40-70) comprising a polyorganosiloxane

component and an alkyl (meth)acrylate component comprising alkyl

Title Terms: GRAFT; COPOLYMER; IMPROVE; IMPACT; RESISTANCE; MOULD; COMPRISE

; POLY; ORGANO; SILOXANE; ALKYL; METHO; POLYACRYLATE; COMPONENT; POLYVINYL; MONOMER; GRAFT; POLYMERISE

Derwent Class: A14; A26

International Patent Class (Main): C08F-283/12; C08F-285/00

International Patent Class (Additional): C08F-291/02; C08L-027/06; C08L-083/04; C08L-051-00; C08L-051-08

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A03; A04-B09; A04-E02B; A04-E03B; A04-F06B; A06-A00B; A07-A04F; A09-A05A; A10-C03

Polymer Indexing (PS):

<01>
001 017; D01; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63
F41
D58
H0011;
S9999
F0384-R D11 H0146; G0873-R G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10
H0146; G0975-R D01 D51 D55 D11 D10 D58 D63 F41 H0146; H0033
H0088 H0011; P1445-R F81 Si 4A; H0124-R; L9999 L2528 L2506;
S1456-R; P0088
002 017; ND04; K9745-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B3623
B3554; B9999 B3383-R B3372
003 017; B9999 B5209 B5185 B4740

<02>
001 017; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 Cl 7A;
H0000; P1796 P1809
002 017; ND04; K9745-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B3623
B3554; B9999 B3383-R B3372
003 017; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4411 B4400 B4240; B9999
B3565
B3554
004 017; R01563 D01 D11 D10 D50 D61 D95 F36 F35 Ca 2A; A999 A511
A486
005 017; R03191 D01 D11 D10 D50 D63 D94 F28 F26 F41; A999 A384
006 017; G2777 D01 D11 D10 D61 D68 F04 Sn 4A; A999 A497 A486
<03>
001 017; R07702 G2299 G2266 D01 D23 D22 D31 D40 D46 D48 D50 D88 F81
F86
Si 4A; G2288 G2277 G2266 D01 Si 4A G0419 G0384 G0339 G0260
G0022
D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 D11 D89 F86 F87 H0215; G0351-R
G0340
G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D87 F41
H0146;
R00637 G0873 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D57 D58 D63 D87 F41
H0146
H0215; H0033 H0011; H0088 H0011; H0124-R; P1445-R F81 Si 4A;
P0055;
L9999 L2528 L2506; L9999 L2835; L9999 L2777; L9999 L2744 L2733;
S9999 S1456-R; S9999 S1025 S1014; L9999 L2813; P0088
002 017; ND04; K9745-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B3623
B3554; B9999 B3383-R B3372
003 017; B9999 B4411 B4400 B4240; B9999 B3565 B3554
004 017; R05325 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D61 D93 F62 Na 1A; C999
C102 C000; C999 C306; C999 C328
005 017; G2926-R D00 F60 Fe 8B Tr O- 6A S-; R00389 D01 D11 D10 D50
D84
F48; C999 C099 C088 C000; C999 C293
006 017; R00195 D01 D11 D10 D50 D60 D90 F09 F07 F38 F35; C999 C124
C113
; C999 C293
007 017; R01563 D01 D11 D10 D50 D61 D95 F36 F35 Ca 2A; A999 A511
A486
008 017; R03191 D01 D11 D10 D50 D63 D94 F28 F26 F41; A999 A384
009 017; G2777 D01 D11 D10 D61 D68 F04 Sn 4A; A999 A497 A486
?

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-206951

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl.⁵

C 08 F 283/12
C 08 L 27/06
83/04

識別記号

MQV
LEZ

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平6-987

(22)出願日

平成6年(1994)1月10日

(71)出願人

000006035
三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者

関田 真理
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京研究所内

(72)発明者

岩崎 直史
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京研究所内

(72)発明者

北井 濩一
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフト共重合体および樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐衝撃性と加工性に優れた耐衝撃性樹脂を得る。

【構成】 (A) ポリオルガノシロキサン成分及びアルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとから成るアルキル(メタ)アクリレート成分からなるトルエンに対する膨潤度が40~70である複合ゴムに、一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる数平均粒子径が0.005~0.08μmであり、0.10μmより大きい粒子の体積が全粒子体積の20%以下である複合ゴム系グラフト共重合体(A)および前記共重合体(A)1~30重量%と、(B)塩化ビニル樹脂99~70重量%からなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオルガノシロキサン成分及びアルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとから成るアルキル(メタ)アクリレート成分からなるトルエンに対する膨潤度が40～70である複合ゴムに、一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる数平均粒子径が0.005～0.08μmであり、0.10μmより大きい粒子の体積が全粒子体積の20%以下である複合ゴム系グラフト共重合体(A)。

【請求項2】 請求項1の複合ゴム系グラフト共重合体(A)1～30重量%と、(B)塩化ビニル樹脂99～70重量%からなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐衝撃性と加工性に優れた耐衝撃性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 これ迄、耐衝撃性樹脂の性能を高める為に種々の努力が重ねられてきた。例えば特開昭61-138654号においては、ゴム層のTg及び弾性率の低下に着目し、低いTgと低い弾性率とを合わせ持つポリオルガノシロキサンゴムを耐衝撃性樹脂のゴム源に利用する事が検討されている。しかし、この方法ではポリオルガノシロキサンゴムに由来する流動性の低下が問題となる。またこのようなゴムを用いる場合は粒子径が小さいと耐衝撃性が低下するため大粒子径のものが使用されるため表面光沢も悪いのが現状である。

【0003】 特開昭63-69859号公報には、樹脂成形物の表面外観を改良する為にポリオルガノシロキサンゴムとポリ(メタ)アクリルゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させた複合ゴム系グラフト共重合体が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開63-69859号公報に開示されている複合ゴム系グラフト共重合体を耐衝撃性樹脂のゴム成分とした場合は、ゴム成分の粒子径が0.08μmより大きくかつゴムの架橋度が高いため加工性は改善されていない。そのため、耐衝撃性が良好でありしかも加工性に優れた耐衝撃性樹脂の開発が強く望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、グラフト共重合体の粒子径ならびに架橋度と耐衝撃性及び加工性との関係について鋭意検討した結果、微小な粒子径のポリオルガノシロキサンを用いて、微小な粒子径かつ特定範囲の膨潤度を有するポリオルガノシロキサンとポリ

(メタ)アクリレートから成る複合ゴムを製造すれば、この複合ゴムから得られるグラフト共重合体が優れた耐衝撃性を示すと同時に良好な加工性を示す事を見いだし

本発明に到達した。

【0006】 即ち、本発明の第1の要旨とするところは、(A) ポリオルガノシロキサン成分及びアルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとから成るアルキル(メタ)アクリレート成分からなるトルエンに対する膨潤度が40～70である複合ゴムに、一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合されてなる数平均粒子径が0.005～0.08μmであり0.10μmより大きい粒子の体積が全粒子体積の20%以下である複合ゴム系グラフト共重合体にあり、また第2の要旨とするところは上記複合ゴム系グラフト共重合体(A)1～30重量%と(B)塩化ビニル樹脂99～70重量%からなる樹脂組成物にある。

【0007】 本発明の複合ゴム系グラフト共重合体

(A)は、数平均粒子径が0.005～0.08μmの範囲であり、しかも0.1μmより大きな粒子の重量は全グラフト複合ゴム粒子の重量のうち、20%以下である。数平均粒子径が0.005μmより小さいと複合ゴム系グラフト共重合体の成形物の耐衝撃性が悪化する。又、数平均粒子径が0.08μmより大きいと、流動性が低下し、加工性が悪くなる。

【0008】 本発明の樹脂組成物中に占める複合ゴム系グラフト共重合体の量は1～30重量%であり、好ましくは1～15重量%である。

【0009】 1重量%未満のときは耐衝撃強度が発現が顕著でなく、また30重量%を越えると複合ゴム系グラフト共重合体が成形物の表面にブリートアウトするため、成形物の表面光沢が低下する。また組成物の粘度上昇のため、加工性も低下する。

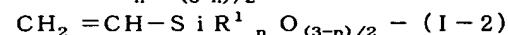
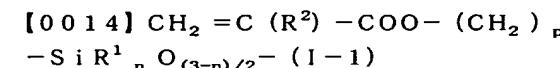
【0010】 本発明において用いられるポリオルガノシロキサンは、ジオルガノシロキサンと場合によりシロキサン系架橋剤及びシロキサン系グラフト交叉剤から構成されるオルガノシロキサン系混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサー、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒化した後、高温のデシルベンゼンスルホン酸水溶液中へ、一定速度で滴下して重合させ、次いでアルカリ性物質によりデシルベンゼンスルホン酸を中和することによって得ることができる。

【0011】 オルガノシロキサン系混合物を構成するオルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種のオルガノシロキサン系環状体が挙げられ、3～6員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロヘキシロキサン、デカメチルシクロヘキシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロヘキシロキサン、オクタフェニルシクロヘキシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いら

れる。これらの使用量は、オルガノシロキサン系混合物中の50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%である。

【0012】シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブロキシシラン等が用いられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが最も好ましい。架橋剤の使用量はオルガノシロキサン系混合物中の0~10重量%であり、好ましくは0~5重量%である。

【0013】シロキサン系グラフト交叉剤としては、次式で表される単位を形成しうる化合物等が用いられる。



尚、上式においてR1はメチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基をR2は水素原子またはメチル基、nは0、1または2、pは1~6の数を示す。

【0015】式(I-1)の単位を形成しうる(メタ)アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。

【0016】なお式(I-1)の単位を形成しうるものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 δ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0017】式(I-2)の単位を形成し得るものとしてビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンがあり、式(I-3)の単位を形成し得るものとして、 γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシランなどが挙げられる。

【0018】オルガノシロキサン系混合物中に占めるグラフト交叉剤の使用量は0~10重量%であり、好ましくは、0.5~5重量%である。

【0019】乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリ

ルスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。

【0020】これらの乳化剤は、オルガノシロキサン系混合物100部に対して、0.1~30部の範囲で使用される。0.1部未満では分散状態が不安定となり微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。又、30部を超えると得られたポリオルガノシロキサンの乳化剤に起因する着色が甚だしくなる。

【0021】このようにして製造されたポリオルガノシロキサンラテックスに、アルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を重合させて複合ゴムを得ることができる。

【0022】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート及びヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0023】多官能性アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばアリルメタクリレート、エチレンジコールジメタクリレート、プロピレンジコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジコールジメタクリレート、1,4-ブチレンジコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0024】多官能性アルキル(メタ)アクリレートの使用量は、アルキル(メタ)アクリレート成分中0.02~2.0未満重量%、好ましくは0.05~1.0未満重量%である。

【0025】中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させて重合させる。重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロペーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0026】重合の進行とともにポリオルガノシロキサン成分の架橋網目に相互に絡んだポリアルキル(メタ)アクリレート成分の架橋網目が更に微細に形成され、実質上分離出来ないポリオルガノシロキサン成分とポリア

ルキル（メタ）アクリレート成分との複合ゴムのラテックスが得られる。

【0027】本発明におけるポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとから成る複合ゴムにおいて、ポリオルガノシロキサン成分は、1.0～70重量%程度である。1.0重量%未満では、ポリオルガノシロキサンの特性が発現出来ず耐衝撃性が低下する。又、70重量%を超えると、PVCとの相溶性が低下するために、表面外観が悪くなる。また、この複合ゴムの膨潤度は40～70であることが好ましい。膨潤度が40以下であるとゴム弹性が強くなり粘度が上がりすぎるため加工性が悪化する。70以上であるとゴムがゾル状態となり凝固物の回収が困難となる。

【0028】なお本発明の実施に際しては、ジアルキルオルガノシロキサンとしてオクタメチルテトラシクロシロキサンを、シロキサン系架橋剤としてテトラエトキシシランを、またシロキサン系グラフト交叉剤としてγ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシランを用いることによって得られるポリオルガノシロキサン系ゴムに対して、主骨格がn-ブチルアクリレートの繰り返し単位を有するポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分を複合化させた複合ゴムを用いることが好ましい。

【0029】このようにして乳化重合により製造された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、又、ポリオルガノシロキサン系ゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴム成分と絡みあつていい。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は30重量%以下であることが好ましい。より好ましいゲル含量は10～30%である。

【0030】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；メタクリル酸などのカルボン酸基を含有するビニル化合物などの各種ビニル系単量体が挙げられ、これらは単独でまたは二種以上組み合わせて用いられる。

【0031】複合ゴム系グラフト共重合体（以下「グラフト複合ゴム」という）を得る際の複合ゴムとビニル系単量体の割合は、得られるグラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム10～95重量%、好ましくは20～90重量%、及びビニル系単量体5～90重量%、好ましくは10～80重量%程度である。ビニル系単量体が5重量%未満では他の樹脂と混合した樹脂組成物中での

グラフト複合ゴム成分の分散が十分でなく、又、90重量%を超えると耐衝撃強度が低下するので好ましくない。

【0032】グラフト複合ゴムは、ビニル系単量体を複合ゴムのラテックスに加え、ラジカル重合技術により一段あるいは多段で重合することによって得ることができる。

【0033】グラフト重合が終了した後、ラテックスを塩化カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することによりグラフト複合ゴムを分離し、回収することができる。

【0034】本発明において用いられる塩化ビニル系樹脂（B）は、塩化ビニル単独重合体および塩化ビニルと共に重合し得るビニル系単量体を50重量%以下含む塩化ビニル系共重合体である。この塩化ビニル系樹脂の重合度は、通常400～2500の範囲である。共重合可能な他の単量体としては、酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エステル、臭化ビニル等が挙げられる。

【0035】本発明の樹脂組成物においてグラフト複合ゴム（A）と、塩化ビニル樹脂（B）の組成は、全樹脂組成物の重量を基準にして、成分（A）が1～30重量%で成分（B）が99～70重量%であるように構成されるのが好ましい。成分（A）が1重量%未満では塩化ビニル樹脂組成物の耐衝撃性能改善効果が不十分であり、また30重量%を超えると塩化ビニル樹脂組成物の機械的強度が低下する。

【0036】本発明のグラフト複合ゴム及び樹脂組成物は通常の公知の混練機械によって押し出し成形することができる。このような機械としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、インフレーション成形機等が挙げられる。更に本発明のグラフト複合ゴム及び樹脂組成物には、必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填剤、難燃剤、滑剤等を配合することができる。

【0037】以下実施例により本発明を説明する。参考例と実施例において、『部』及び『%』は特に断らない限り『重量部』及び『重量%』を意味する。

【0038】参考例においてラテックス中のポリオルガノシロキサンの粒子径は動的光散乱法により測定した。この測定は、ラテックス中の粒子がブラウン運動をしていることを利用する方法である。ラテックス中の粒子にレーザー光を照射すると粒子径に応じた揺らぎを示すのでこの揺らぎを解析する事により粒子径を算出出来る。大塚電子（株）のDLS-700型を用い、数平均粒子径と粒子径が0.1μm以上の粒子の重量分率とを求めた。

【0039】また、複合ゴムの膨潤度とゲル含量の測定には、ラテックスをイソプロパノール中に滴下し凝固・乾燥することによって得られた複合ゴムを用い以下の方で行った。

【0040】即ち膨潤度は、複合ゴムを23℃のトルエ

ン中に48時間浸漬した時に複合ゴムが吸収するトルエンの重量を、浸漬前の複合ゴムの重量で除した値として求めた。ゲル含量は、複合ゴムをトルエン中で23℃、48時間抽出処理することによって求めた。

【0041】実施例において、アイソット衝撃強度の測定は、ASTM D 258の方法によった。また、加工性の指標としては、押出成形時のモーターの負荷値を用いた。

【0042】光沢度の測定は、日本電色工業製VGS-300Aにより、JIS K 7105(プラスチックの光学的特性試験方法)に基づき測定した。

【0043】グラフト複合ゴムの数平均粒子径と0.1μm以上の粒子の体積分率は、超薄切片試料を透過型電子顕微鏡観察することによって求めた。この超薄切片試料は、PVC 90部とグラフト複合ゴム10部とを押出機中で溶融混合してストランド状に成形し、この試験片からミクロトームを用いて切りだした。

【0044】

【実施例】

参考例1

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシリラン0.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン9.5部を混合して、シロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10,000rpmで2分間攪拌した後、ホモジナイザーに300kg/cm²の圧力で2回通し安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

【0045】一方、冷却コンデンサーを備えたセパラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸10部と蒸留水90部とを注入し、10重量%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。

【0046】この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを2時間に亘って滴下し、滴下終了後3時間温度を維持し、冷却した。次いでこの反応物を、苛性ソーダ水溶液で中和した。

【0047】参考例2～5

参考例1において、ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液の濃度を、それぞれ15、5、3、2重量%に変更した以外は、参考例1と同様にしてポリオルガノシロキサンラテックスを得た。

【0048】参考例6

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシリラン0.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン9.5部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸4部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を溶解した蒸留水200部にこのシロキサン系混合物100部を加え、ホモミキサーによる予備分散及びホモジナイザーによる乳化・分

散を行なった。この予備混合オルガノシロキサンラテックスを80℃で5時間の加熱した後、冷却し、次いで20℃で48時間放置した後、水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に中和して重合を完結し、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。

【0049】参考例7 グラフト複合ゴムGf-1の製造：参考例1で得たラテックスを54.9部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水170部を加えた後、ブチルアクリレート59.94部、アリルメタクリレート0.06部、ターシャリーブチルヒドロバーオキサイド0.12部の混合液を仕込み、30分間攪拌しポリオルガノシロキサンゴム粒子に含浸させた。このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることにより窒素置換を行い、60℃まで昇温した。液温が60℃となった時点で硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.24部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始させた。ブチルアクリレート混合液の重合により液温は82℃迄上昇した。1時間この状態を維持しブチルアクリレートの重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。

【0050】この複合ゴムの膨潤度は64.3%、ゲル含量は13.4%であった。

【0051】液温が75℃に低下した後、この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロバーオキサイド0.12部とメチルメタクリレート30部との混合液を15分間にわたって滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

【0052】得られたグラフト複合ゴムのラテックスを塩化カルシウム1.5重量%の水(25℃)・200部中に徐々に滴下して凝析した後、90℃まで昇温して固化した。次いでこの凝固物を液から分離し、洗浄した後、75℃で16時間乾燥してグラフト複合ゴムGf-1の乾粉を96.8部得た。このグラフト複合ゴムの数平均粒子径は0.05μmであり、0.1μmより大きな粒子の体積分率は5.6%であった。

【0053】参考例8～10 グラフト複合ゴムGf-2、Gf-3、Gf-4の製造：参考例7と同様にして参考例2～4で得たラテックスを用いてグラフト複合ゴムGf-2、Gf-3、Gf-4を得た。結果を表1に示す。

【0054】参考例11～12 グラフト複合ゴムGf-5、Gf-6(比較例用)の製造：参考例5～6で得たラテックスを用いて、参考例7と同様にしてグラフト複合ゴムGf-5、Gf-6を得た。結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	グラフトゴム	AMA量(部)	屈折度(°)	ゲル含量(%)	数平均粒子径(μm)	0.1μmより大きい粒子の体積分率(%)
参考例7	Gf-1	0.06	64.3	13.4	0.05	5.6
8	Gf-2	0.06	66.2	11.2	0.04	2.9
9	Gf-3	0.06	65.1	12.9	0.06	7.5
10	Gf-4	0.06	62.8	15.2	0.07	11.9
11	Gf-5	0.06	61.9	16.3	0.11	46.6
12	Gf-6	0.06	62.4	16.0	0.08	55.2
13	Gf-7	0.01	73.2	8.2	0.04	5.2
14	Gf-8	0.2	31.4	74.3	0.05	5.7

【0056】参考例13～14

参考例7において、アリルメタクリレートの量を変更した以外は同様にしてグラフト複合ゴムGf-7、Gf-8を得た。結果を表1に示した。

【0057】実施例1～4、及び比較例1、2

重合度1000のポリ塩化ビニル樹脂（以下PVCと略称する）100部と、参考例7～12で得られたグラフト複合ゴムGf-1～Gf-6 7部を混合した。また、PVC100部に対して、ジブチルスズメルカブチド1.5部、ステアリン酸カルシウム1.2部、グリセ

リンモノステアレート0.5部、ポリエチレンワックス0.2部、炭酸カルシウム5.0部、酸化チタン1.0部も混合し、ヘンシェルミキサーで110℃まで昇温後冷却した。次に30mmφ押出機により160℃で5×12.7mm角の棒を押し出し、押し出した棒にVノッチ（R=0.25mm）を付け、アイソット衝撃強度を測定した。また、光沢度ならびに成形時の押出負荷を測定した。結果を表2に示した。

【0058】

【表2】

	グラフト複合ゴム	添加部数	Izod強度(kg·cm/cm)	光沢度	押出負荷(A)
実施例1	Gf-1	7	142.3	33.4	9.0
2	Gf-2	7	135.4	34.8	9.2
3	Gf-3	7	141.5	33.0	9.1
4	Gf-4	7	141.3	31.5	9.1
比較例1	Gf-5	7	140.8	23.8	10.2
2	Gf-6	7	141.1	25.6	10.1
3	Gf-7	7	69.2	20.5	9.0
4	Gf-8	7	135.8	29.3	10.0
5	Gf-1	0.5	12.0	31.0	9.1
6	Gf-1	40	125.0	15.2	10.5

【0059】比較例3、4

実施例1において、グラフト複合ゴムGf-7、Gf-8を用いた以外は同様にし、結果を表2に示した。

【0060】比較例5、6

実施例1においてGf-1の添加部数を0.5部、40

部に変更した以外は同様にし、結果を表2に示した。

【0061】

【発明の効果】本発明は優れた耐衝撃性を発現し、かつ良好な加工性を示す成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 公一
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内